

УДК 541.8 + 541.45 + 547.633.6

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ ФЛУОРЕСЦЕИНА В МИКРОЭМУЛЬСИИ: ХЛОРИД ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ – ПЕНТАНОЛ-1 – БЕНЗОЛ - ВОДА

© 2003 Н.В. Саламанова, Н.А. Водолазкая, Н.О. Мчедлов-Петросян

При помощи спектрофотометрического метода определены "кажущиеся" константы диссоциации, K_a^a , флуоресцеина $H_3R^+ \rightleftharpoons H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$ в прямой микроэмульсии (бензол в воде), стабилизированной цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ) и пентанол-1. При объемной доле органической фазы 1.3% и ионной силе 0.05 М значения показателей констант диссоциации равны: $pK_{a0}^a = 0.19 \pm 0.03$; $pK_{a1}^a = 4.34 \pm 0.02$; $pK_{a2}^a = 5.51 \pm 0.04$. Рассмотрены и объяснены сходство и различия во влиянии микроэмульсии и мицеллярного раствора ЦПХ на положение протолитического равновесия флуоресцеина.

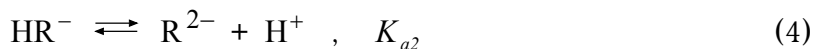
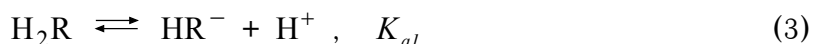
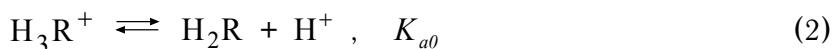
Поскольку флуоресцеин обладает ценными фотофизическими и фотохимическими свойствами и уже имеется ряд работ, посвященных исследованию ионных равновесий данного гидроксиксантенового красителя не только в воде [1,2] и неводных растворителях [3,4], но и в различных мицеллярных средах [2,4-7], представлялось логичным продолжить изучение поведения флуоресцеина в более сложных организованных растворах, являющихся более совершенными моделями биологических и сенсорных систем, а именно в микроэмульсиях.

Ключевой характеристикой исследованной системы является определяемая спектрофотометрически с потенциометрическим контролем рН так называемая "кажущаяся" константа диссоциации K_a^a :

$$pK_a^a = pH_w + \lg \frac{\sum [HB^z]}{\sum [B^{z-1}]}, \quad (1)$$

где значение рН относится к непрерывной водной фазе, а равновесные концентрации сопряженных форм индикатора $[HB^z]$ и $[B^{z-1}]$ отнесены к общему объему раствора. Знак суммы означает, что при данном подходе учитываются равновесные концентрации как связанных, так и не связанных псевдофазой форм индикатора, HB^z и B^{z-1} .

Ионизацию флуоресцеина можно представить следующим образом:



В качестве микроэмульсии выбрали систему на основе катионного ПАВ N-цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), уже применявшуюся нами ранее [8]. Исходную микроэмульсию вода-бензол-пентанол-1-ЦПХ готовили смешением 0.0047 моль ПАВ с 2.3 мл спирта, затем в смеси растворяли 0.43 мл бензола и добавляли 5.5 мл воды. Значение объемной доли органической фазы рассчитано с учетом содержания воды в исходной микроэмульсии.

"Кажущиеся" константы ступенчатой диссоциации флуоресцеина при объемной доле дисперсной (органической) фазы $\phi = 1.3\%$ получены нами спектрофотометрически. Спектры были измерены на приборе СФ-46, длина поглощающего слоя 1 и 5 см. Значения рН варьировались при помощи фосфатных и ацетатных буферных растворов, а также разбавленных растворов HCl. Ионная сила создавалась добавками KCl и поддерживалась посто-

янной и равной 0.05М, без учета небольшого вклада от диссоциации ЦПХ. Для измерения спектров поглощения катионной формы красителя H_3R^+ применяли растворы HCl с концентрацией 2 М. Значения pH непрерывной фазы контролировали при помощи стеклянного электрода в цепи с переносом (жидкостное соединение – 1 М KCl), градуированной по стандартным буферным растворам (1.68; 4.01; 6.86; 9.18).

Спектрофотометрическое исследование проводили как описано ранее [8]. Исходный раствор красителя готовили в воде с добавкой NaOH. Все измерения проводились при температуре 25°C. Концентрация красителя в рабочих растворах была $1.6 \cdot 10^{-5}$ М. Для расчетов значений pK_a^a использовались значения оптической плотности 16 растворов с различными значениями pH при 14 длинах волн. Расчет значений констант диссоциации проведен на основании измерений в области pH 2.16–7.63 с использованием программы CLINP [9]. Значение pK_{a0}^a было рассчитано

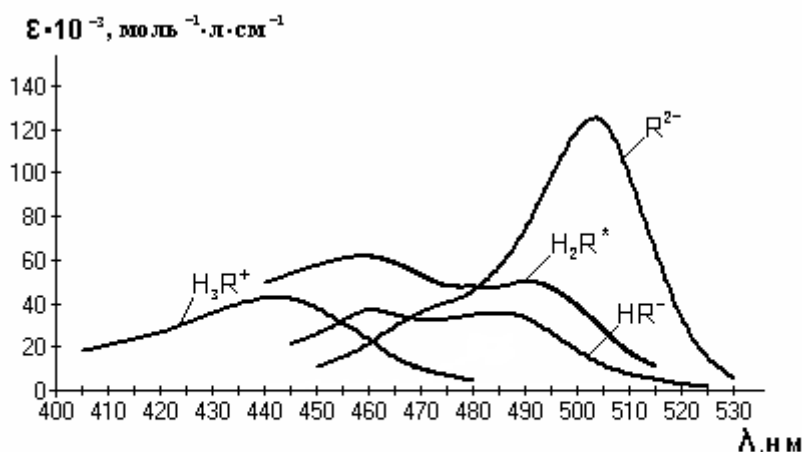


Рис.1. Спектры поглощения молекулярной и ионных форм флуоресцеина в микроэмульсии вода-бензол-пентанол-1-ЦПХ.
* $\epsilon(H_2R)$ увеличен в 40 раз.

отдельно в области pH 1.8–1.3. Значения показателей констант ионизации равны: $pK_{a0}^a = 0.19 \pm 0.03$; $pK_{a1}^a = 4.34 \pm 0.02$; $pK_{a2}^a = 5.51 \pm 0.04$. Спектр формы H_2R окончательно уточнялся из измерений в области pH максимального выхода молекулярной формы, с использованием этих значений pK_a^a [2,6,7]. Спектры молекулярной и

ионных форм представлены на рис.1.

Связывание различных форм красителя оценивалось путем использования спектров поглощения. Связывание моно- и дианиона (HR^- , R^{2-}) микрокаплями происходит за счет электростатического фактора, значение λ_{max} формы R^{2-} сдвигается bathochromно на 12 нм относительно такового в воде и остается постоянным при варьировании объемной доли органической фазы микроэмульсии от 0.5 до 2.5%. Нейтральная же форма флуоресцеина, ограниченно растворимая в воде, хорошо растворяется в микроэмульсии, что несомненно говорит о связывании ее псевдофазой. Связывание катионной формы H_3R^+ положительно заряженными микрокаплями, по-видимому, незначительно.

В рамках электростатической модели значение pK_a^a для данной полностью связанной кислотно-основной пары HV^z / V^{z-1} объясняется в терминах коэффициентов активности переноса (γ_i) и электростатического потенциала слоя Штерна (Ψ), в котором локализованы связанные ионы:

$$pK_a^{ac} = pK_a^w + \lg \frac{\gamma_{B^{z-1}}}{\gamma_{HB^z}} + \lg \frac{f_{B^{z-1}}^m}{f_{HB^z}^m} - \frac{\Psi F}{2.3RT}, \quad (5)$$

где γ_i – коэффициенты активности переноса i -ой частицы из воды в псевдофазу; f_i^m – концентрационные коэффициенты активности в псевдофазе. В подобных системах обычно принимают $\frac{f_{B^{z-1}}^m}{f_{HB^z}^m} = 1$ [6,10]; фактически это эквивалентно включению величин f в вели-

чины γ , что превращает последние из "единых нулевых" коэффициентов активности, по Н.А. Измайлову, в "единые" [11].

Значения pK_a^a флуоресцеина в микроэмульсиях сопоставлены со значениями pK_a^w в воде. Согласно уравнению (5), формирование эффектов среды $\Delta pK_a^a (= pK_a^a - pK_a^w)$ обусловлено как сольватационными эффектами, так и электростатическим потенциалом поверхности раздела. В системе бензол–пентанол-1–ЦПХ–вода отрицательный знак эффекта среды объясняется влиянием положительного заряда поверхности микрокапель.

Ранее [2,6] было проведено аналогичное исследование протолитических свойств флуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ ($3 \cdot 10^{-3}$ М), 0.05 М КСl. Значения параметров ионных равновесий флуоресцеина представлены в таблице 1. При рассмотрении полученных значений pK_a^a флуоресцеина микроэмульсии наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения дианиона R^{2-} при переходе от водного раствора к микроэмульсии, равный 12 нм, и батохромные сдвиги полос нейтральной формы H_2R и формы HR^- , равные соответственно 15 нм и 10 нм (табл.2). Аналогичный характер связывания форм флуоресцеина наблюдается и в мицеллярном растворе ЦПХ [2,6].

Таблица 1. Значения параметров протолитических равновесий флуоресцеина в различных системах

система	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	$pK_{0,OH}$	$pK_{1,COOH}$	$pK_{2,OH}$
вода [1]	2.14	4.45	6.80	3.10	3.49	6.80
ЦПХ ($3 \cdot 10^{-3}$ М), 0.05 М КСl [2,6]	0.98	3.60	5.54	2.39	2.20	5.54
микроэмульсия на основе ЦПХ, 0.05М КСl	0.19	4.34	5.51	1.60	2.92	5.51

Таблица 2. Значения λ_{max} (нм) и $\epsilon_{max} \cdot 10^{-3}$ ионных и молекулярной форм флуоресцеина в различных средах

Форма	в воде [1]	в растворе ЦПХ($3 \cdot 10^{-3}$ М), 0.05 М КСl [2,6]	в микроэмульсии на основе ЦПХ
H_3R^+	437 (54.3)	438	440 (33.30)
H_2R	437(13.9), 475-485(4.0-3.1)	435,460,490	460(1.21), 490(0.98)
HR^-	454-474 (32.7-33.8)	460,490	460(28.96) 485 (27.88)
R^{2-}	491 (88.0)	504-505	503 (97.34)

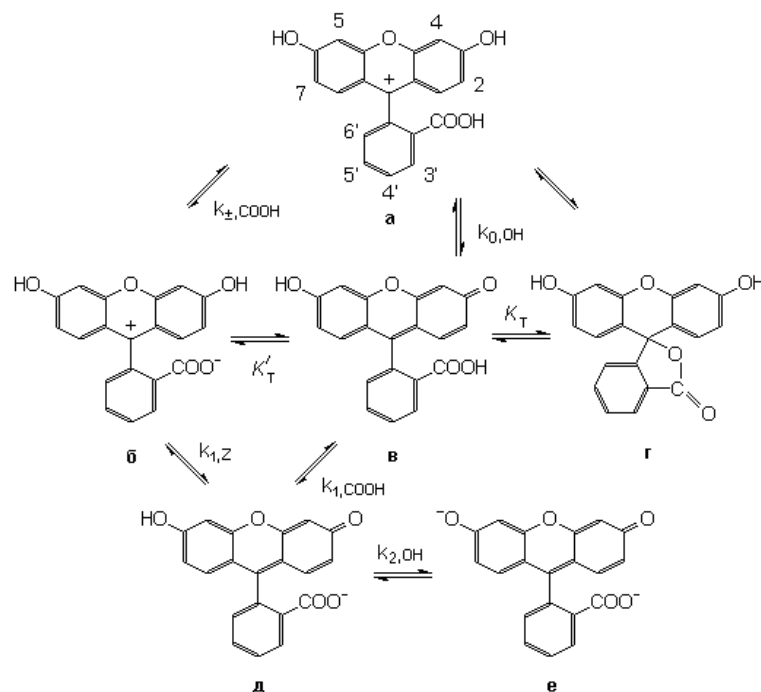


Схема 1. Протолитические равновесия флуоресцеина $K_T = [\Gamma]/[B]$; $K_T' = [\Gamma]/[B]$;

$$K_T'' = K_T / K_T' = [\Gamma]/[B]; k_{\pm,COOH} = a_{H^+} a_b / a_a; k_{0,OH} = a_{H^+} a_v / a_a; k_{1,Z} = a_{H^+} a_d / a_b;$$

$$k_{1,COOH} = a_{H^+} a_d / a_v; k_{2,OH} = a_{H^+} a_e / a_d.$$

Схема 1 описывает протолитические равновесия флуоресцеина в растворах [1-7]. Катион в микроэмульсиях существует в виде структуры (а), нейтральная форма – в виде равновесной смеси цвиттер-иона (б), хиноида (в) и бесцветного лактона (г), моноанион – в виде структуры (д) и дианион – в виде структуры (е). Доля нейтральной формы, существующей в виде лактонного таутомера, преобладает. Явных признаков цвиттер-иона (б) в спектре формы H_2R в исследованной микроэмульсии, в отличие от водных растворов [1,2], не наблюдалось.

Расчет долей таутомеров (α) формы H_2R проводится по уравнению [1,3,6,9] (6):

$$\varepsilon(H_2R) = \alpha (б) \cdot \varepsilon(H_3R^+) + \alpha (в) \cdot \varepsilon(HR^-), \quad (6)$$

которое превращается в систему уравнений при использовании спектральных данных, полученных на различных длинах волн. Это уравнение справедливо, если приравнять значения ε таутомеров (б) и (в) значениям ε форм H_3R^+ (структура а) и HR^- (структура д). При этом $\alpha (г) = 1 - \alpha (б) - \alpha (в)$. Для микроэмульсии на основе ЦПХ нами получено, что $\alpha (б) = 0.008$, $\alpha (в) = 0.037$ и $\alpha (г) = 0.955$. Так как доля таутомера (б) статистически незначима, то есть $\alpha (б) = 0$, то по уравнению (6) доли таутомеров (в) и (г) соответственно равны 0.039 и 0.931. Отсюда легко рассчитать значения обозначенных на схеме

констант таутомерного равновесия и микроконстант диссоциации (k). Связь этих параметров с константами K_a^a выражается соотношениями при ($K_T' \ll K_T$):

$$pK_{a0}^a = pk_{0,OH}^a - \lg(1+K_T), \quad (7)$$

$$pK_{a1}^a = pk_{1,COOH}^a + \lg(1+K_T), \quad (8)$$

$$pK_{a2}^a = pk_{2,OH}^a. \quad (9)$$

Значения K_T для флуоресцеина в мицеллярном растворе ЦПХ и в микроэмульсии на основе ЦПХ совпадают между собой и составляют 25. В воде значение K_T равно 6.1 [1,2]. В таблице 1 приведены значения микроконстант диссоциации.

Так как полное связывание катиона H_3R^+ (а) маловероятно, то значения $pk_{0,OH}$, как и pK_{a0}^a , интерпретировать сложнее. Более заметное снижение значения $pk_{0,OH}$ и повышение значения $pk_{1,COOH}$ в микроэмульсии по сравнению с мицеллярным раствором ЦПХ говорит о несколько большей стабилизации формы (в) в более объемистых микрокаплях.

Поскольку полнота связывания ионов HR^- и R^{2-} областью Штерна как микрокапель, так и мицелл, не вызывает сомнений, то можно констатировать практически идентичный характер влияния поверхности в обоих видах коллоидных систем; присутствие молекул пентанола-1 в поверхностной области, как известно, лишь незначительно влияет на значения pK_a^a индикаторов, связанных мицеллами катионных ПАВ [12].

При общем понижении значений pK_a^a (при переходе от воды к мицеллярному раствору ЦПХ или к микроэмульсии на основе ЦПХ), обусловленном влиянием заряда мицелл, четко проявляется различие значений pk^a для разных ступеней ионизации флуоресцеина. Смещение положения таутомерных равновесий, происходящее при переходе красителя из водного раствора в псевдофазу, учитывается величинами коэффициентов активности переноса (γ) форм индикатора.

Литература

1. Мchedlov-Петросян Н.О. Журн. аналит. химии. 1979. Т.34. №6. С.1055-1059.
2. Мchedlov-Петросян Н.О., Клещевникова В.Н. Журн. общ. химии. 1990. Т.60. №4. С. 900-911.
3. Mchedlov-Petrosyan N.O., Salinas Mayorga R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V.88. No.20. P.3025-3032.
4. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kukhtic V.I., Bezugliy V.D. J. Phys. Org. Chem. 2003. V.16. P.380-397.
5. Мchedlov-Петросян Н.О., Рубцов М.И., Лукацкая Л.Л. Укр. хим. журн. 1990. Т.56. №1. С.69-75.
6. Mchedlov-Petrosyan N.O., Kleshchevnikova V.N. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. V.90. No.4. P.629-640.
7. Мchedlov-Петросян Н.О., Тимий А.В., Водолазкая Н.А. Вестник Харьк. нац. университета. 2002. №549. Химия. Вып.8(31). С.144-157.
8. Мchedlov-Петросян Н.О., Исаенко Ю.В., Саламанова Н.В., Алексеева В.И., Саввина Л.П. Журн. аналит. химии. Т.58. №11. С.1140-1153.
8. Mchedlov-Petrosyan N.O., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Dyes and Pigments. 1999. V.43. P.33-46.
9. Мchedlov-Петросян Н.О. Вестник Харьк. нац. университета. 2002. №573. Химия. Вып.9(32). С.224-357.
10. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. ХГУ: Харьков, 1959. 958с.

11. Мchedlov-Петросян Н.О., Пличко А.В., Шумахер А.С. Хим. физика. 1996. Т.15. №11. С.105-120.

Поступила в редакцию 27 ноября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). N.V. Salamanova, N.A. Vodolazkaya, N.O. Mchedlov-Petrosyan. The protolytic equilibrium of fluorescein in microemulsion: cetylpyridinium chloride- pentanol-1- benzene- water.

The "apparent" dissociation constants, K_a^a of fluorescein $H_3R^+ \rightleftharpoons H_2R \rightleftharpoons HR^- \rightleftharpoons R^{2-}$ were determined in direct microemulsion (benzene in water) stabilized by cetylpyridinium chloride (CPC) and pentanol-1 using spectrophotometric method. The pK_a^a values at volume fraction of the organic phase 1.3% and ionic strength 0.05 M are as follows: $pK_{a0}^a = 0.19 \pm 0.03$; $pK_{a1}^a = 4.34 \pm 0.02$; $pK_{a2}^a = 5.51 \pm 0.04$. The similarity and difference on the influence of microemulsion and of CPC micellar solution on the fluorescein protolytic equilibrium position were considered and explained.